

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/DE05/000577

International filing date: 31 March 2005 (31.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 10 2004 019 734.2
Filing date: 20 April 2004 (20.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 13 June 2005 (13.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 10 2004 019 734.2

Anmeldetag: 20. April 2004

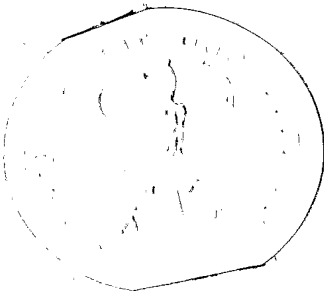
Anmelder/Inhaber: Dresden Papier GmbH, 01809 Heidenau/DE

Bezeichnung: Papiere mit hohem Durchdringungswiderstand gegen Fette und Öle und Verfahren zu deren Herstellung

Priorität: 31. März DE 10 2004 016 590.4

IPC: D 21 H 17/15

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.



München, den 1. Juni 2005
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Stremme

**LIPPERT, STACHOW, SCHMIDT & PARTNER**

Patentanwälte · European Patent Attorneys · European Trademark Attorneys

Krenkelstraße 3 · D-01309 Dresden

Telefon +49 (0) 3 51 3 18 18-0

Telefax +49 (0) 3 51 3 18 18 33

Ad-P/ga

20. April 2004

5 **Dresden Papier GmbH**
01809 Heidenau

10 **Papiere mit hohem Durchdringungswiderstand gegen Fette und
Öle und Verfahren zu deren Herstellung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
imprägnierten Papieren innerhalb oder außerhalb der
Papiermaschine, nach welchem den Papieren ein hoher
Durchdringungswiderstand gegen Fette und Öle verliehen wird.

Bekannt sind verschiedene Verfahren, welche geeignet sind,
Papieren einen Durchdringungswiderstand gegen Fette und Öle zu
verleihen. Dabei handelt es sich um Verfahren, die sowohl
innerhalb der Papiermaschine als auch außerhalb der
Papiermaschine Anwendung finden. Der Durchdringungswiderstand
gegen Fette und Öle kann bei den bekannten Verfahren
unterschiedliche qualitative Abstufungen erreichen, welche nach
allgemein anerkannten und standardisierten Prüfverfahren
prüfbar sind.

Bekannt ist ein Verfahren, nach welchem eine Papierbahn, die
aus Zellstofffasern besteht, durch eine heiße, wässrige
Zinkchloridlösung oder durch ein Schwefelsäurebad geführt wird
und dabei durch partielle Hydrolyse der Zellstoffe eine hohe
Fettdichte erzielt wird. Ein nach diesem Verfahren mit einem
hohen Durchdringungswiderstand gegen Fette und Öle
ausgerüstetes Papier ist nicht mehr recycelbar.

Bekannt sind weiterhin Verfahren, bei denen zur Erzeugung eines

hohen Durchdringungswiderstandes gegen Fette und Öle Chromsalze der Fettsäuren verwendet werden. Nach diesen Verfahren behandelte Papiere enthalten Chrom als Schwermetall und gelten somit als gesundheitsschädlich, sofern damit Nahrungsmittel
5 verpackt werden.

Bekannt sind auch Verfahren, nach welchen Papiere innerhalb oder außerhalb der Papiermaschine mit Imprägniermedien imprägniert werden, die zur Erzeugung des gewollten
10 Durchdringungswiderstandes gegen Fette und Öle organische Fluorverbindungen verwenden. Diese organischen Fluorverbindungen werden dabei nur mit Wasser verdünnt, oder in Kombination mit Lösungen von Bindemitteln und/oder Dispersionen von synthetischen Polymeren in das Papier eingebracht. Der mit
15 den organischen Fluorverbindungen erreichbare Durchdringungswiderstand gegen Fette und Öle ist hoch, gemessen nach allgemein anerkannten und standardisierten Prüfverfahren, jedoch migrieren die organischen Fluorverbindungen in das Verpackungsgut.

20 Handelt es sich bei diesem Verpackungsgut um ein Nahrungsmittel oder ein Tierfutter, gelangen diese organischen Fluorverbindungen in die Nahrungskette. Da sie jedoch weder vom menschlichen oder vom tierischen Stoffwechsel abgebaut werden,
25 verbleiben sie im Körper. Dabei stehen sie in Verdacht, menschliches und tierisches biologisches Erbgut zu schädigen. Außerdem werden diese Papiere wegen ihrer Verwendung zur Verpackung von trockenen oder feuchten, fettenden Nahrungsmitteln regelmäßig nassfest ausgerüstet und hierfür werden
30 Epichlorhydrinharze verwendet, welche die gesundheitsschädlichen Substanzen Monochlorpropandiol (MCPD) und Dichlorpropanol (DCP) enthalten.

Bekannt sind weiterhin Verfahren, nach denen die Papierbahn
35 innerhalb oder außerhalb der Papiermaschine mit Lösungen von nativen und/oder synthetischen Polymeren, Paraffinen und

Wachsen imprägniert werden. Dabei handelt es sich um Lösungen von Stärken und Stärkederivaten und/oder Galaktomannanen und/oder Polyvinylalkoholen und/oder Carboxymethylcellulosen und/oder Lösungen von anderen synthetischen Polymeren außer
5 Polyvinylalkoholen, beispielsweise anionischen Polyacrylamiden.

Ein nach einem solchen Verfahren hergestelltes Papier verfügt nur über eine niedrige Fettdichte, geprüft nach allgemein anerkannten und standardisierten Prüfverfahren.

10

Bekannt sind ebenfalls noch Verfahren, nach denen das Papier innerhalb oder außerhalb der Papiermaschine mit wässrigen Dispersionen von Paraffinen und/oder Wachsen imprägniert wird und damit die Fettdichte erzeugt wird. Die so behandelten
15 Papiere sind nicht mehr recycelbar, sofern so große Mengen Verwendung finden, dass eine Fett- und Ölbarriere erreicht wird.

20

Bekannt sind weiterhin Verfahren, nach denen das Papier innerhalb oder außerhalb der Papiermaschine in der Oberfläche versiegelt wird. Hier wird der hohe Durchdringungswiderstand gegen Fette und Öle auf dem Wege der zwingend notwendigen geschlossenen Filmbildung erzielt. Als Mittel hierzu werden Polymerdispersionen und/oder Wachsdispersionen und/oder
25 Paraffindispersionen verwendet. Papiere die nach diesen Verfahren hergestellt werden, sind nicht mehr recycelbar. Wird eine Kombination aus Polyolefindispersionen und Wachsdispersionen bzw. Paraffindispersionen verwendet, leidet mit zunehmendem Anteil der Wachs- bzw. Paraffindispersionen
30 auch die Bedruckbarkeit des Papiers.

35

Bekannt sind weiterhin Verfahren, nach welchen mit Schmelzen von Polymeren und/oder Wachsen und/oder Hotmelts und/oder Paraffinen Papieren auf dem Weg der Extrusionsbeschichtung hohe Durchdringungswiderstände gegen Fette und Öle verliehen werden. Diese Extrusionsbeschichtung ist nur außerhalb der

Papiermaschine möglich. Nach diesen Verfahren hergestellte Papiere sind nicht mehr recycelbar.

5 Bekannt sind außerdem Verfahren, nach denen für die Erzeugung des Durchdringungswiderstandes gegen Fette und Öle hydrierte Fettsäuren verwendet werden. Die Patentschrift DE 41 33 716 C1 beschreibt ein solches Verfahren. Demnach erfolgt die Beschichtung aus der Schmelze der hydrierten Fettsäure heraus auf einer separaten Beschichtungsanlage außerhalb der
10 Papiermaschine. Auf diese Weise hergestellte Papiere sind nicht mehr bedruckbar.

15 Bekannt sind schließlich noch Verfahren, Papieren durch eine besonders hohe Ausmahlung ihrer Faserstoffe auf dem Wege der mechanischen Pergamentierung eine kurzzeitig wirksame Barriere gegen Fette und Öle zu verleihen.

20 Die EP 1 170 418 A1 beschreibt eine Beschichtung für fettbeständiges Papier mit einer speziellen hydrophob modifizierten Stärke.

25 Die Erfindung hat sich zum Ziel gestellt, einem Papier auf dem Wege einer neuartigen Gestaltung der chemischen Technologie einen hohen Durchdringungswiderstand gegen Fette und Öle zu verleihen, es dabei recycelbar bleibt, bedruckbar bleibt und keine gesundheitsschädlichen Substanzen, wie Schwermetalle, Fluorcarbonverbindungen, Monochlorpropandiol, Dichlorpropanol oder Formaldehyd rezepturbedingt enthält.

30 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Papier bereitzustellen, welches über einen hohen Durchdringungswiderstand gegen Fette und Öle verfügt, das sich gut recyceln lässt, gut bedruckbar und frei von den oben erwähnten schädlichen Stoffen ist, sowie ein Verfahren zur Herstellung
35 eines solchen Papiers anzugeben.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch ein Papier nach Anspruch 1 und ein Verfahren nach Anspruch 12 gelöst.

Der Mahlgrad wird als Schopper-Riegler-Zahl (°SR) nach ISO 5267-1 bestimmt. Erfindungsgemäß wird ein Wert von 78 - 82 °SR bevorzugt.

Das zur Leimung verwendete Alkenylbernsteinsäureanhydrid (ASA) ist beispielsweise ein Reaktionsprodukt aus Maleinsäureanhydrid und α -Olefinen mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen. Erfindungsgemäß wird es bevorzugt in einer Menge von 0,05 bis 0,3 Masse-%, vorzugsweise 0,1 Masse-%, bezogen auf das trockene Papier, eingesetzt. Dazu wird es mit Hilfe eines Schutzkolloids, beispielsweise kationische Stärke, emulgiert. Eine Darstellung dieser sog. ASA-Leimung mit weiteren Zitaten gibt beispielsweise T. Gliese, Alkenylbernsteinsäureanhydrid (ASA) als Leimungsmittel, Das Papier 2003, T141-T145.

Die Behandlung mit der wäßrigen Imprägnierflotte kann sowohl in der Papiermaschine als auch außerhalb derselben erfolgt sein. Neben dem Bindemittelsystem kann die Flotte noch weitere Hilfsstoffe wie Vernetzer, Komplexbildner usw. enthalten.

Das Bindemittelsystem besteht aus wasserlöslichen Bindemitteln und ggf. wasserunlöslichen Polymeren. Wasserunlösliche Polymere sind bevorzugt Polyacrylnitrile, Polyacrylate, Polyvinylacetate und Polystyrol-Polyacrylat-Copolymerisate. Ihr Anteil sollte nicht so groß sein, daß das Papier nicht mehr recycelbar ist und beträgt erfindungsgemäß höchstens 20 Masse-%.

30

Wasserlösliche Bindemittel sind erfindungsgemäß bevorzugt Polyvinylalkohole, carboxylgruppenhaltige Polyvinylalkohole (Vinylalkohol-Carbonsäure-Copolymerisate), Ethylen-Vinylalkohol-Copolymerisate, Gelatine, Galaktomannane, Alginate, Carboxymethylcellulose und Stärken sowie Mischungen aus mehreren aus diesen Stoffklassen ausgewählten Bindemitteln.

Besonders bevorzugt umfaßt das Bindemittelsystem Polyvinylalkohol und Gelatine. Dabei wird solche Gelatine bevorzugt, deren wäßrige Lösung mit 0,1 Masse-% bei 24 °C eine
5 Oberflächenspannung von weniger als 42 mN/m hat. Vorteilhaft ist eine Kombination dieser Komponenten mit carboxylgruppenhaltigen Polyvinylalkoholen und/oder Ethylen-Vinylalkohol-Copolymeren.

10 Ebenfalls bevorzugt ist der Polyvinylalkoholanteil des Bindemittelsystems durch ein Gemisch aus mindestens zwei verschiedenen Polyvinylalkoholen realisiert, von denen mindestens einer eine Viskosität von weniger, der andere bzw.
15 die anderen eine von mehr als 35 mPa.s aufweist. Unter Viskosität von Polyvinylalkohol wird in dieser Anmeldung die nach DIN 53015 an einer wäßrigen Lösung mit 4 Masse-% bei 20 °C gemessene Viskosität verstanden.

Bevorzugt enthält die Imprägnierflotte zur Herstellung des
20 erfindungsgemäßen Papierbogens ein Vernetzungsmittel, besonders bevorzugt Glyoxal in einer Konzentration von 2 bis 15 Masseprozent, bezogen auf die Gesamtmenge von Bindemittel und Vernetzer.

25 Die Konzentration der Imprägnierflotte liegt vorteilhaft zwischen 2 und 15, bevorzugt zwischen 5 und 7,5 Masseprozent Trockensubstanz.

Das Auftragsgewicht der Imprägnierflotte, berechnet als
30 Trockensubstanz, liegt vorteilhaft zwischen 0,3 und 1,5 g/m² je Seite.

Das Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Papierbogens umfaßt die Herstellung eines Rohpapiers aus einem
35 Zellstoff mit einem Mahlgrad von 65 bis 90 °SR, die Leimung dieses Papiers in der Masse mit Alkenylbernsteinsäureanhydrid

(ASA) und die Imprägnierung des geleimten Rohpapiers mit einer Imprägnierflotte, die ein Bindemittelsystem aus 80 bis 100 Masseteilen wasserlöslichen Bindemitteln und 20 bis 0 Masseteilen wasserunlöslicher Polymere in Dispersion enthält.

5

Die Imprägnierung kann sowohl in der Papiermaschine als auch außerhalb derselben erfolgen. Übliche Vorrichtungen, z. B. Leimpresen, können hierzu verwendet werden.

- 10 Vorzugsweise wird das Rohpapier vor der Imprägnierung auf einen Trockengehalt von 95 bis 99 % getrocknet. Nach der Imprägnierung schließt sich ebenfalls ein Trocknungsvorgang auf die gewünschte Endfeuchte an.

- 15 Sechs bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Imprägnierflotte sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die dafür brauchbaren wasserlöslichen Bindemittel sind wie folgt charakterisiert:

- 20 Polyvinylalkohol (PVA) durch die nach DIN 53015 an einer wäßrigen Lösung mit 4 Masse-% bei 20 °C bestimmte Viskosität (in mPa.s) und den Hydrolysegrad, ausgedrückt in % an hydrolysierten Vinylacetatgruppen. Geeignete Produkte werden beispielsweise unter den Marken Mowiol und Poval von Kuraray
- 25 Specialties Europe vertrieben.

- 30 Carboxylgruppenhaltiger Polyvinylalkohol (PVA-C) ebenfalls durch Viskosität und Hydrolysegrad wie oben. Geeignete Produkte sind die Typen KL-318 und KL-506 von Kuraray Specialties Europe.

- Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer (PEVA) ebenfalls durch Viskosität und Hydrolysegrad. Geeignete Produkte werden unter der Marke Exceval von Kuraray Specialties Europe vertrieben
- 35 beispielsweise der Typ HR-3010. PEVA kann durch Copolymerisation von Vinylacetat und Ethylen sowie nachfolgende

Hydrolyse der Vinylacetat- zu Vinylalkoholeinheiten hergestellt werden.

5 Gelatine durch ihre Oberflächenspannung in mN/m, gemessen an einer wäßrigen Lösung mit 0,1 Masse-% bei 24 °C. Geeignete Produkte sind die Typen GELITA Imagel MA (39 mN/m) und GELITA Imagel BP (56 mN/m, Marken der Stoess AG).

10 Carboxymethylcellulose (CMC) ist in handelsüblicher Form brauchbar.

Alginat kann als Natriumalginat, beispielsweise erhältlich von Kimica Corp., Japan, verwendet werden.

15 Die in Tabelle 1 aufgeführten Rezepturen umfassen Masseanteile an der Trockensubstanz der Imprägnierflotte, die außerdem im Wesentlichen nur Wasser enthält. Der Trockengehalt der Flotte kann zwischen 2 und 15 Masse-%, bevorzugt zwischen 5 und 7,5 Masse-% liegen. Neben den geeigneten Mengenbereichen sind für
20 jeden Bestandteil bevorzugte Werte angegeben.

Die erfindungsgemäßen Impägnierflotten lassen sich durch Lösen der Bestandteile in Wasser bei 90 bis 95 °C, ggf. nach Quellen von einzelnen der trockenen Bestandteile in kaltem Wasser,
25 herstellen.

Tabelle 1: Bevorzugte erfindungsgemäße Ausführungsformen

Ausführungsform	1	2	3	4	5	6
PVA 6 mPa.s, 75% bevorzugt		14-40 30				
PVA 10 mPa.s, 98% bevorzugt				0-20 11	0-35 15	0-30 8
PVA 15 mPa.s, 79% bevorzugt	5-10 7		0-15 7		0-15 7	0-20 7
PVA 28 mPa.s, 99% bevorzugt	15-40 25		0-40 25	0-25 15	0-25 20	0-45 28
PVA 40 mPa.s, 88% bevorzugt	10-20 12		0-20 12	0-20 12	0-20 12	0-20 12
PVA 56 mPa.s, 88% bevorzugt	10-25 15		0-25 15		0-25 15	0-15 10
PVA 72 mPa.s, 98% bevorzugt		15-45 30		0-15 8		
PVA-C, 18 mPa.s, 84% bevorzugt	0-18 15		0-18 15			
PEVA, 16-20 mPa.s, 98% bevorzugt	1-5 3	10-30 15				
PEVA, 12-16 mPa.s, 99% bevorzugt				0-18 9	0-30 10	0-22 8
Gelatine 35-42 mN/m bevorzugt	10-25 17	5-40 30	0-40 17	0-35 25	0-25 16	0-50 23
Gelatine 55 mN/m bevorzugt				0-25 10		
CMC bevorzugt		0,5-3 1				
Alginate bevorzugt			0-8 3			
Glyoxal bevorzugt	0-12 6		0-15 6	0-12 10	0-12 5	0-12 4

Die so hergestellten Imprägnierflotten werden auf ein Rohpapier aus Zellstoff mit einem Mahlgrad von 65 bis 90 °SR, bevorzugt 78 - 82 °SR, das mit Alkylenbernsteinsäure massegeleimt wurde, innerhalb oder außerhalb der Papiermaschine auf einer oder auf
5 beiden Seiten aufgetragen. Ein bevorzugter Bereich des Auftragsgewichts liegt zwischen 0,3 und 1,5 g/m² je Seite, berechnet als Trockensubstanz in der Flotte.

Die Imprägnierung der Papierbahn erfolgt dabei unter Anwendung
10 eines der allgemein bekannten Auftragsverfahren innerhalb oder außerhalb der Papiermaschine und anschließender Trocknung der Bahn an Trockenzylindern oder auch kontaktlos, z.B. in Schwebetrocknern.

15 Die Erfindung lässt sich in einem weiten Bereich von Flächengewichten des Rohpapiers ausführen. Bevorzugt sind Papiere mit 28 - 150 g/m².

Überraschend wurde festgestellt, dass eine auf die
20 erfindungsgemäße Weise hergestellte Papierbahn über einen hohen Durchdringungswiderstand gegen Fette und Öle verfügt, gemessen nach allgemein anerkannten und standardisierten Prüfverfahren wie in den Beispielen 1 bis 3, obwohl die Einzelkomponenten Polyvinylalkohol oder Gelatine oder CMC oder Ethylen-
25 Vinylalkohol-Copolymer oder Alginate oder Galaktomannane oder Stärkederivate nur geringwertige Durchdringungswiderstände gegen Öle und Fette entwickeln.

Überraschend wurde außerdem gefunden, dass die auf die
30 erfindungsgemäße Weise hergestellten Papiere über eine Nassfestigkeit von 5 bis 20%, bestimmt nach DIN ISO 3781 verfügen, ohne dass Nassverfestiger verwendet werden müssen.

Ausführungsbeispiele

Zur weiteren Erläuterung der Erfindung sollen folgende 3 Beispiele dienen, wobei die Beispiele 1 und 2 den Stand der Technik beschreiben und das Beispiel 3 das erfindungsgemäße Verfahren beschreibt.

Die am fertigen Papier ermittelten maßgeblichen Prüfergebnisse sind aus der Tabelle 2 ersichtlich. Die in den Beispielen beschriebenen Imprägniermedien wurden mit einer Leimpresse auf ungeleimtes Rohpapier (Beispiel 1 und 2 - Stand der Technik) aufgetragen, während im Beispiel 3 die Imprägnierflotte mit einer Leimpresse auf alkenylbernsteinsäureanhydridgeleimtes Rohpapier (erfindungsgemäß) aufgetragen wird.

Alle in den Beispielen 1, 2 und 3 genannten Rohpapiere werden aus Zellstoffen hergestellt, denen ein Mahlgrad von 78 °SR bis 82 °SR verliehen wurde. Die Imprägnierung erfolgt bei einer Geschwindigkeit der Papierbahn von ca. 600 m/min. Der Auftrag erfolgt beidseitig der Papierbahn. Die Trocknung nach der Imprägnierung erfolgt zunächst kontaktlos in einem Infrarottrockner und danach mit Trockenzyklindern.

Beispiel 1 gemäß dem Stand der Technik:

Es wird eine Papierbahn hergestellt aus Faserstoffen wie oben beschrieben. Dieser Faserstoffsuspension werden 2 %, bezogen auf das Papier, einer 12%igen Epichlorhydrinharzlösung zugefügt, um dem Papier eine gewollte Nassfestigkeit zu verleihen. Die vorgetrocknete Papierbahn wird mit einem Trockengehalt von 95 bis 99 % in einer Leimpresse mit einer Imprägnierflotte imprägniert, die aus 2 Masseteilen Komplexbildnerlösung, 10 Masseteilen Polyvinylalkohol mit einer Viskosität von 28 mPa.s, bestimmt wie oben beschrieben, und einem Hydrolysegrad von 99 %, 6,5 Masseteilen CMC mit einer mittleren Viskosität, 6,5 Masseteilen eines Galaktomannans,

65 Masseteilen eines Kartoffelstärkeesters mit filmbildenden Eigenschaften (Perfectamyl 150A - Avebe), 10 Masseteilen einer Glyoxallösung von 40%-iger Konzentration und 25 Masseteilen einer 33%-igen Lösung von Fluorcarbonen (Cartafluor UHC - Clariant AG oder Baysize FCP - Bayer AG) sowie Wasser besteht. Die Imprägnierflotte besitzt einen pH-Wert von 7,0 bis 7,3, eine Viskosität von 27 bis 30 s Auslaufzeit aus dem Fordbecher, Düse 4 mm, bei 20°C und eine Konzentration an Trockensubstanz von 6,4 bis 6,5 %. Das Auftragsgewicht auf das Rohpapier beträgt 0,9 g/m² pro Seite, also insgesamt 1,8 g/m². Die Papierbahn wird nach der Imprägnierung erneut getrocknet auf einen Endtrockengehalt von 93 %.

An diesem Papier werden folgende Durchdringungswiderstände gegen Öle und Fette ermittelt (vergleiche auch Tabelle 1):

Fettdichte nach DIN 53116

Stufe V:	keine Durchlässigkeit
Stufe IV:	keine Durchlässigkeit
Stufe III :	keine Durchlässigkeit
Stufe II:	keine Durchlässigkeit
Stufe I:	30 Durchschläge, davon 10 größer als 1 mm ²

Bei der Prüfmethode nach DIN 53116 wird mittels einer Schablone auf einer Fläche von 50 cm² rot gefärbtes Palmkernfett auf den Prüfling aufgetragen. Die Stufe V gibt die Durchschläge nach 10 min an, die an einem untergelegten weißen Papierblatt ausgezählt werden. Die Stufe IV wird ebenfalls nach einer Prüfdauer von 10 min ermittelt, jedoch wurde das Palmkernfett mit einem Druck von 20 N/cm² belastet. Die gleiche Belastung wird bei den Stufen III, II, und I angewendet, jedoch beträgt dann die Prüfdauer 60 min (Stufe III); 24 Stunden (Stufe II) und 36 Stunden (Stufe I).

Fettdichte nach Tappi T454: $t > 1800$ s.

Bei dieser Prüfmethode Tappi T454 wird ein definiertes Häufchen eines definierten, trockenen Sandes auf dem Prüfling platziert, dieses Häufchen wird dann mit 1,1 ml rot gefärbten Terpentinöl beträufelt. Es wird dann die Zeit in Sekunden gemessen und als Ergebnis genannt, nach der sich auf einem unter dem Prüfling befindlichen weißen Papierblatt der erste rote Durchschlag zeigt.

10 Entsprechend Tappi T454 entspricht eine Zeit von 1800 s einem hohen Durchdringungswiderstand gegen Fette und Öle.

15 Auf Grund der Verwendung von Epichlorhydrinharzen zur Nassverfestigung enthält das Papier die kritischen Substanzen Monochlorpropandiol und Dichlorpropanol in rechtlich zulässiger Menge. Außerdem enthält es organisch gebundenes Fluor, das im Verdacht steht, erbgutschädigend zu wirken.

Beispiel 2 gemäß dem Stand der Technik:

20

Es wird eine Papierbahn hergestellt aus Faserstoffen wie in Beispiel 1 beschrieben. Dieser Faserstoffsuspension werden ebenfalls wie in Beispiel 1 0,5 bis 2 % bezogen auf das Papier einer 12%igen Epichlorhydrinharzlösung zugefügt, um dem Papier eine gewollte Nassfestigkeit zu verleihen.

25

Die vorgetrocknete Papierbahn wird nun mit einem Trockengehalt von 95 bis 99% in einer Leimpresse mit einer Imprägnierflotte imprägniert, die aus 12 Masseteilen Polyvinylalkohol mit einer Viskosität von 28 mPa.s, bestimmt wie oben, und einem Hydrolysegrad von 99 %, 7 Masseteilen CMC mit einer mittleren Viskosität, 7 Masseteilen eines Galaktomannans, 70 Masseteilen eines Kartoffelstärkeesters mit filmbildenden Eigenschaften und 10 Masseteilen einer 40 %-igen Glyoxallösung sowie Wasser besteht.

30

35

Die Imprägnierflotte enthält keine Fluorcarbonverbindungen. Sie besitzt einen pH-Wert von 6,2 - 6,8, eine Viskosität von 24 bis 27 s Auslaufzeit aus dem Fordbecher, Düse 4 mm, und einer Konzentration an Trockensubstanz von 6,1 bis 6,3 %. Das Auftragsgewicht auf das Rohpapier beträgt 0,6 g/m² pro Seite, also 1,2 g/m² insgesamt. Die Papierbahn wird nach der Imprägnierung erneut getrocknet auf einen Endtrockengehalt von 93 %.

10 Am nach Beispiel 2 imprägnierten, fertigen Papier werden folgende Durchdringungswiderstände gegen Fette und Öle ermittelt (vergleiche auch Tabelle 1):

Fettdichte nach DIN 53116

15 Stufe V: keine Durchlässigkeit
Stufe IV: 65 Durchschläge, davon 16 größer als 1 mm²
Stufe III, II, I : großflächige Durchschläge

20 Fettdichte nach Tappi T454: t = 20 sec.

Aufgrund der Verwendung von Epichlorhydrinharzen zur Nassverfestigung enthält das Papier Monochlorpropandiol und Dichlorpropanol in rechtlich zugelassener Menge. Es besitzt jedoch nur geringen Durchdringungswiderstand gegen Fette und Öle.

Beispiel 3 - erfindungsgemäß

30 Es wird eine Papierbahn hergestellt aus Faserstoffen wie in Beispiel 1 beschrieben. Der Faserstoffsuspension wird kein Epichlorhydrinharz zugefügt, jedoch werden der Faserstoffsuspension 0,1 % Alkenylbernsteinsäureanhydrid (Baysize 18 - Bayer) und 0,9 % kationische Kartoffelstärke (HI-CAT 145 - Roquette Frères), bezogen auf Papier zugesetzt.

Die vorgetrocknete Papierbahn wird nun mit einem Trockengehalt von 96 bis 99 % in der Leimpresse mit einer Imprägnierflotte imprägniert, die sich zusammensetzt aus 7 Masseteilen eines Polyvinylalkohols mit einer Viskosität von 15 mPa.s, bestimmt wie oben, und einem Hydrolysegrad von 79 %, 25 Masseteilen eines Polyvinylalkohols mit einer Viskosität von 28 mPa.s und einem Hydrolysegrad von 99 %, 12 Masseteilen eines Polyvinylalkohols mit einer Viskosität von 40 mPa.s und einem Hydrolysegrad von 88 %, 15 Masseteilen eines Polyvinylalkohols mit einer Viskosität von 56 mPa.s und einem Hydrolysegrad von 88 %, 15 Masseteilen eines carboxylgruppenhaltigen Polyvinylalkohols mit einer Viskosität von 18 mPa.s und einem Hydrolysegrad von 84 %, 17 Masseteilen einer Gelatine mit einer Oberflächenspannung von 38 mN/m, gemessen wie oben beschrieben, 3 Masseteilen eines Ethylen-Vinylalkohol-Copolymers mit einer Viskosität von 18 mPa.s und einem Hydrolysegrad von 98 % und 15 Masseteilen einer 40%-igen Lösung von Glyoxal zur Vernetzung der Komponenten sowie Wasser. Die Imprägnierflotte besitzt einen pH-Wert von 6,4 bis 6,9, eine Viskosität von 30 bis 32 s Auslaufzeit aus dem Fordbecher, Düse 4 mm, und eine Konzentration von 7,2 bis 7,4 %. Der Trockenauftrag betrug 1,2 g/m² je Seite.

Die Papierbahn wird nach der Imprägnierung erneut getrocknet auf einen Endtrockengehalt von 93 %. An dem nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Papier werden folgende Durchdringungswiderstände gegen Fette und Öle ermittelt (vergleiche auch Tabelle 2):

Fettdichte nach DIN 53116

Stufe V:	keine Durchlässigkeit
Stufe IV:	keine Durchlässigkeit
Stufe III :	keine Durchlässigkeit
Stufe II:	3 Durchschläge
Stufe I:	28 Durchschläge

Fettdichte nach Tappi T454: $t > 1800 \text{ s}$.

Nassfestigkeit: 12 %.

Tabelle 2: Rezepturen und Prüfergebnisse der Beispiele

	Beisp.1	Beisp.2	Beisp.3
	SdT	SdT	Erfindung
Epichlorhydrinharz 12%	2	2	0
Leimung	keine	keine	ASA
Flächengewicht g/m ²	40	40	40
Rezeptur der Imprägnierflotte			
PVA 15 mPa.s, 79%			7
PVA 28 mPa.s, 99%	10	12	25
PVA 40 mPa.s, 88%			12
PVA 56 mPa.s, 88%			15
PVA-C, 18 mPa.s, 84%			15
PEVA, 16-20 mPa.s, 98%			3
Gelatine 38 mN/m			17
CMC	6,5	7	
Kartoffelstärkeester	65	70	
Galactomannan	6,5	7	
Glyoxal	4	4	6
Fluorcarbon	8		
Auftragsgewicht (g/m ² je Seite)	0,9	0,6	1,2
Prüfergebnisse			
Fettdichte nach DIN 53116			
Stufe V	0	0	0
Stufe IV	0	65/16	0
Stufe III	0	GD	0
Stufe II	2	GD	3
Stufe I	30/10	GD	28
Fettdichte nach TAPPI T454	> 1800 s	20 s	> 1800 s
Naßfestigkeit DIN ISO 3781	22%	23%	12%

5

GD bedeutet großflächige Durchschläge, bei zahlreichen

Durchschlägen ist hinter dem Schrägstrich die Zahl der Durchschläge größer als 1 mm² angegeben.

Die Rezepturen und Prüfergebnisse der Ausführungsbeispiele 1 bis 3 sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Rezepturen der Flotte sind Masseprozent der Trockensubstanz. Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, dass mit dem erfindungsgemäßen Beispiel 3 die gleichen hohen Durchdringungswiderstände erreicht werden wie im dem Stand der Technik entsprechenden Beispiel 1, ohne Fluorcarbonverbindungen zu verwenden.

Das nach dem erfindungsgemäßen Beispiel 3 hergestellte Papier besitzt einen hohen Durchdringungswiderstand gegen Fette und Öle, ist frei von organisch gebundenem Halogen einschließlich Epichlorhydrinharz und Fluorcarbonverbindungen, ist frei von Schwermetallen, ist recycelbar, ist bedruckbar mit Druckfarben sowohl auf Wasser- wie auf Lösungsmittelbasis und ist innerhalb der Papiermaschine im Rahmen des Herstellungsprozesses entstanden.

LIPPERT, STACHOW, SCHMIDT & PARTNER

Patentanwälte · European Patent Attorneys · European Trademark Attorneys

Krenkelstraße 3 · D-01309 Dresden

Telefon +49 (0) 3 51 3 18 18-0

Telefax +49 (0) 3 51 3 18 18 33

Ad-P/ga

20. April 2004

5

Dresden Papier GmbH**01809 Heidenau**

10

**Verfahren zur Herstellung von Papieren mit hohem
Durchdringungswiderstand gegen Fette und Öle****Patentansprüche**

5

20

25

30

35

1. Imprägniertes Papier mit einem hohen Durchdringungswiderstand gegen Fette und Öle, dadurch gekennzeichnet, dass es aus hochausgemahlenen Zellstoffen mit einem Mahlgrad von 65°SR bis 90°SR hergestellt, mit Alkenylbernsteinsäureanhydrid massegeleimt und mit einer Imprägnierflotte behandelt ist, die ein Bindemittelsystem aus 80 bis 100 Masseteilen wasserlöslichen Bindemitteln und 20 bis 0 Masseteilen wasserunlöslicher Polymere in Dispersion enthält.
2. Papier nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es 0,05 bis 0,3 Masseprozent Alkenylbernsteinsäureanhydrid enthält.
3. Papier nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere in Dispersion aus der Gruppe ausgewählt sind, die Polyacrylnitrile, Polyacrylate, Polyvinylacetate und Polystyrol-Polyacrylat-Copolymerisate umfasst.
4. Papier nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,

dass die wasserlöslichen Bindemittel aus der Gruppe ausgewählt sind, die Polyvinylalkohole, Ethylen-Vinylalkohol-Copolymere, Gelatine, Galaktomannane, Alginate, Carboxymethylcellulose und Stärken einschließlich Mischungen daraus umfasst.

5. Papier nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserlöslichen Bindemittel Polyvinylalkohol und Gelatine umfassen.

6. Papier nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Gelatine eine Oberflächenspannung von weniger als 42 mN/m, gemessen als 0,1-prozentige Lösung bei 24 °C, hat.

7. Papier nach Anspruch 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserlöslichen Bindemittel außerdem mindestens einen carboxylgruppenhaltigen Polyvinylalkohol und/oder mindestens ein Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer umfassen.

8. Papier nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyvinylalkohol ein Gemisch aus mindestens zwei Typen ist, von denen mindestens einer eine Viskosität größer und mindestens einer eine Viskosität kleiner als 35 mPa.s aufweist.

9. Papier nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Imprägnierflotte ein Vernetzungsmittel enthält.

10. Papier nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Vernetzungsmittel Glyoxal ist.

11. Papier nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Auftragsgewicht der

Imprägnierflotte, als Trockensubstanz berechnet, 0,3 bis 1,5 g/m² je Seite beträgt.

5 12. Verfahren zur Herstellung eines Papiers, dadurch gekennzeichnet, umfassend die Schritte
- Herstellung eines Rohpapiers aus einem Zellstoff mit einem Mahlgrad von 65 SR bis 90 SR unter Masseleimung mit Alkenylbernsteinsäureanhydrid und
10 - Imprägnierung dieses Papiers mit einer Imprägnierflotte, die ein Bindemittelsystem aus 80 bis 100 Masseteilen wasserlöslichen Bindemitteln und 20 bis 0 Masseteilen wasserunlöslicher Polymere in Dispersion enthält.

15 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere in Dispersion aus der Gruppe ausgewählt sind, die Polyacrylnitrile, Polyacrylate, Polyvinylacetate und Polystyrol-Polyacrylat-Copolymerisate umfaßt.

20 14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dass die wasserlöslichen Bindemittel aus der Gruppe ausgewählt sind, die Polyvinylalkohole, Ethylen-Vinylalkohol-Copolymere, Gelatine, Galaktomannane, Alginate, Carboxymethylcellulose und Stärken einschließlich Mischungen daraus umfasst.

25 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Imprägnierung in einer Leimpresse erfolgt.

30 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das geleimte Rohpapier vor der Imprägnierung auf einen Trockengehalt von 95 bis 99 % getrocknet wird.

35

LIPPERT, STACHOW, SCHMIDT & PARTNER

Patentanwälte · European Patent Attorneys · European Trademark Attorneys

Krenkelstraße 3 · D-01309 Dresden

Telefon +49 (0) 3 51.3 18 18-0

Telefax +49 (0) 3 51.3 18 18 33

Ad-P/ga

20. April 2004

5 **Dresden Papier GmbH**
01809 Heidenau

10 **Verfahren zur Herstellung von Papieren mit hohem**
Durchdringungswiderstand gegen Fette und Öle

Zusammenfassung

5 Der Stand der Technik kennt verschiedene Papiere, die entweder nur mäßige Fettdichte entwickeln oder aber Fluorcarbonverbindungen bzw. Chromkomplexe, eingesetzt in der Masse oder auch in einer Imprägnierflotte, enthalten und damit einen hohen Durchdringungswiderstand gegen Fette und Öle entwickeln.

20 Diese Fluorverbindungen oder Chromverbindungen sind entweder bekannte gesundheitsschädliche Substanzen oder stehen mindestens in begründetem Verdacht, gesundheitsschädlich zu sein. Es besteht daher ein Bedürfnis nach einem Papier, das frei von gesundheitsschädlichen Bestandteilen ist und
25 gleichwohl einen hohen Durchdringungswiderstand gegen Fette und Öle aufweist, das gut bedruckbar ist und sich recyceln lässt.

30 Zur Lösung des Problems wird vorgeschlagen, unter Verwendung eines in der Masse mit Alkenylbernsteinsäureanhydrid geleimten Papiers aus hochausgemahlenen Zellstoffen im Zuge einer Imprägnierung innerhalb oder außerhalb der Papiermaschine mit einer Imprägnierflotte, die Polyvinylalkohole, Ethylen-Vinylalkohol-Copolymere, Carboxymethylcellulose, Gelatine, Alginat, Galaktomannane Stärkederivate und/oder enthält, wobei
35 Polyvinylalkohol und Gelatine bevorzugt sind, ebenfalls einen hohen Durchdringungswiderstand gegen Fette und Öle zu erzeugen.